

jp10088034/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 1998-088034 JAPIO  
TITLE: POWDER COATING COMPOSITION AND ARTICLE COATED  
THEREWITH  
INVENTOR: KONZE HIROAKI  
PATENT ASSIGNEE(S): NIPPON PAINT CO LTD  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 10088034***	A	19980407	Heisei	C09D005-03

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1996-265179 19960913  
ORIGINAL: JP08265179 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1996-265179 19960913  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 1998

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C09D005-03  
SECONDARY: C09D005-00; C09D163-00; C09D167-02; C09D175-06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a powder coating compsn. possessing excellent corrosion and flexural resistances by incorporating a specified compd. into a hydroxyl- contg. polyester resin, a COOH-contg. blocked polyisocyanate compd., and an epoxy resin-contg. compsn.  
SOLUTION: Triglycidyl isocyanate (or a deriv. thereof) is incorporated into a hydroxyl-contg. polyester resin, a COOH-contg. blocked isocyanate compd., and an epoxy-contg. compsn. to obtain a powder coating compsn. The compsn. may further contain a blocked polyisocyanated compd. and a colorant and/or a filler. The compsn. can yield a coating film which possesses excellent corrosion and flexural resistances and can impart high corrosion resistance particularly to an object having a joint of dissimilar metals for the formation of a battery. Varying the proportion of the blocked polyisocyanated compd. can offer matting on any desired level.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88034

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	F I	
C O 9 D	5/03	P N Y	C O 9 D	5/03
	5/00			5/00
	163/00			163/00
	167/02			167/02
	175/06			175/06
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)				
(21)出願番号 特願平8-265179			(71)出願人 000230054	
			日本ペイント株式会社	
			大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号	
(22)出願日 平成8年(1996)9月13日			(72)発明者 紺世 博昭	
			東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本	
			ペイント株式会社東京事業所内	
			(74)代理人 弁理士 赤塚 賢次 (外1名)	

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物及びこれを塗布した塗装物

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐食性、耐屈曲性を示し、ツヤ消しの度合いを調整可能な粉体塗料を提供する。

【解決手段】 次の成分 (1) ~ (4) ;

(1) 水酸基含有ポリエステル樹脂、(2) カルボキシ  
ル基含有ブロックポリイソシアネート化合物、(3) ト  
リグリシジルイソシアヌレート又はその誘導体、(4)  
前記成分 (3) 以外のエポキシ樹脂、及び必要により  
(5) ブロックポリイソシアネート化合物 (但し、成分  
(2) を除く) を含有する粉体塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の成分 (1) ~ (4) ;

(1) 水酸基含有ポリエステル樹脂、(2) カルボキシル基含有ブロックポリイソシアネート化合物、(3) トリグリシジルイソシアヌレート又はその誘導体、(4) 前記成分 (3) 以外のエポキシ樹脂、を含有する粉体塗料組成物。

【請求項 2】 前記成分 (4) のエポキシ樹脂中の加水分解性塩素が 100 ppm 以下である請求項 1 記載の粉体塗料組成物。

【請求項 3】 更に、成分 (5) として、前記成分 (2) 以外のブロックポリイソシアネート化合物を含有する請求項 1 又は 2 記載の粉体塗料組成物。

【請求項 4】 更に、成分 (6) として、着色顔料及び／又は充填剤を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の粉体塗料組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の粉体塗料組成物により塗膜形成された塗装物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粉体塗料組成物に関し、詳しくは優れた耐食性及び耐屈曲性を有し、任意のツヤ消し度合を得ることのできる粉体塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電気製品、OA 機器、自動車部品等の金属製品、建築外装用パネル、内装パネル、フェンス等の建材その他の塗装にポリエステル系の粉体塗料を適用し、焼付により硬化塗膜を得ることが広く実用化されており、特にツヤ消し塗装が多用されている。ポリエステル系粉体塗料でのツヤ消しには粒径 1 ~ 30  $\mu\text{m}$  の体質顔料を配合するとか、あるいは反応速度または熔融粘度の異なる 2 種のポリエステル系粉体塗料を混合する方法がとられているが、前者にあっては体質顔料の配合に起因し塗膜性能の低下が避けられず、また後者にあっては 2 種の粉体塗料を作ってからそれらを混合するため製造工程が煩雑になるだけでなく、粉体塗料を回収し再使用する際、元の配合比と変わり、配合比の再調整が必要となったり、また、ツヤの変化等が生じ、確実均質なツヤ消し塗膜を得ることができない等の問題があった。

【0003】 かかる粉体同志の配合による問題点を解決するものとして、(A) 水酸基含有ポリエステル樹脂、(B) カルボキシル基含有ブロックポリイソシアネート化合物、(C) 特定のエポキシ樹脂及び (D) 特定のアクリル樹脂を含有する粉体塗料用樹脂組成物が提案されている (特開平 2-24365 号公報)。

【0004】 しかしながら、前記粉体塗料用樹脂組成物は、耐食性及び耐屈曲性で未だ満足するものではなく、特に、異種金属接合部における耐食性に劣るという問題があった。また、ツヤ消しの度合いを調整することがで

きないため、半ツヤ消し等所望のツヤ消し度合を得ることができないという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、優れた耐食性及び耐屈曲性を有し、任意のツヤ消し度合が得られる粉体塗料組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、(1) 水酸基含有ポリエステル樹脂、(2) カルボキシル基含有ブロックポリイソシアネート化合物及び (4) エポキシ樹脂を含有する組成物に、(3) トリグリシジルイソシアヌレート又はその誘導体を配合すれば耐食性及び耐屈曲性において極めて著しい効果が得られること、さらに (5) ブロックポリイソシアネート化合物を配合し、前記 (3) 成分と (5) 成分の配合比率を変えれば所望のツヤ消し度合いが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、次の成分 (1) ~

(4) ;

(1) 水酸基含有ポリエステル樹脂、(2) カルボキシル基含有ブロックポリイソシアネート化合物、(3) トリグリシジルイソシアヌレート又はその誘導体、(4) 前記成分 (3) 以外のエポキシ樹脂、を含有する粉体塗料組成物を提供するものである。

【0008】 また、本発明は、更に成分 (5) として、前記成分 (2) 以外のブロックポリイソシアネート化合物並びに成分 (6) として、着色顔料及び／又は充填剤を含有する粉体塗料組成物を提供するものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の粉体塗料組成物において、成分 (1) の水酸基含有ポリエステル樹脂としては、特に制限されず、例えば多価アルコール成分と多塩基酸成分からポリエステルを製造するに際し、多価アルコール成分を過剰に使用することにより得られるものが使用できる。

【0010】 該多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレート、水添ビスフェノール A、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサジメタノールまたはそれらのアルキレンオキシド付加物さらには「カーデュラ E」などのエポキシ化合物が挙げられる。

【0011】 また、該多塩基酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、トリメリット酸、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、または(メタ)アクリル酸などが挙げられ、さらに、それ

3

らの無水物、水添物もしくはメチルエステル物が挙げられる。

【0012】当該水酸基含有ポリエステル樹脂の好ましいものとしては、水酸基価が25～55mgKOH/g、酸価が2～10mgKOH/g、数平均分子量が2000～6000、ガラス転移温度が50～75℃の水酸基含有ポリエステル樹脂である。また、前記成分(1)には、多官能エポキシを付加したエポキシ変性ポリエステル樹脂を用いることができる。

【0013】前記成分(2)のカルボキシル基含有ブロックポリイソシアネート化合物は、1分子中にカルボキシル基とアルコール類、フェノール類、ラクタム類及びオキシム類等のブロック剤でブロックされたイソシアネート基を2個以上含む化合物である。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロジイソシアネート及びキシリレンジイソシアネート等の脂肪族、脂環式、芳香族及び複素環式多官能ポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0014】当該カルボキシル基含有ブロックポリイソシアネート化合物の好ましいものとしては、酸価が12～70mgKOH/g、NCO含有量が10～16%、ガラス転移温度が50～80℃の化合物である。酸価が12未満では、エポキシ樹脂の当量配合量が少なくなり、十分なツヤ消し効果がみられず、また、70を超えるとエポキシ樹脂の当量配合量が多くなりすぎ、耐候性が失われる傾向を示し、NCO含量が10%未満では、十分な塗膜性能が発現されない。16%を超えると塗膜形成時にワキ等の不良が発生しやすく、またガラス転移温度が50℃未満では配合された塗料のブロッキング性を著しく低下させる。80℃を超えるとポリエステル樹脂と十分に相溶し得ず好ましくない。

【0015】前記成分(2)の市販品としては、クレランTPLS-2668(バイエル社製)等が挙げられる。

【0016】前記成分(3)のトリグリシジルイソシアヌレート(以下、「TGIC」と言う)は、トリアジン環を有する結晶性の多官能エポキシ樹脂であり、その製法としては、公知の方法に従えばよく、例えばシアヌール酸とエピクロロヒドリンの付加と、続いての脱塩酸反応を行う方法が挙げられる。

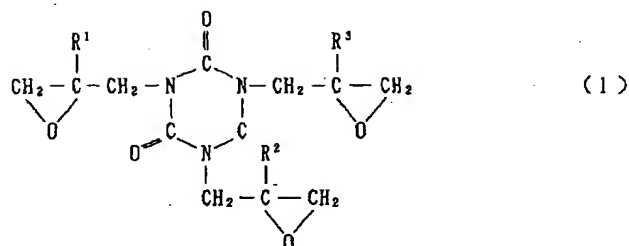
【0017】前記TGICの市販品としては、アラルダイトPT810(チバガイギー社製)、エピコートRXE15(シェル社製)及びEPITEC(日産化学社製)等が挙げられる。

【0018】前記TGICの誘導体としては、次式(1)

【0019】

【化1】

4



【0020】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が全て水素原子の場合を除く。)で表わされる化合物が挙げられる。

【0021】前記成分(4)の前記成分(3)以外のエポキシ樹脂としては、特に制限されず、アルキル基の炭素数1～8のアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、アルキル基の炭素数1～4のアルキルフェニルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエステル等のモノエポキシド、アルキレン基の炭素数4～6のアルキレングリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールメチルグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のジエー又はポリエポキシド及びこれらのジエー又はポリエポキシド中のエポキシ基の一部を脂肪酸、安息香酸、アクリル酸またはメタクリル酸エステル化して得られるエポキシエステル化合物等が挙げられる、これらは、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0022】当該エポキシ樹脂の好ましいものとしては、数平均分子量1,000～10,000、エポキシ価10～270及びガラス転移温度20～80℃の範囲内のものである。分子量が小さいと耐溶剤性が十分でなく、反対に大きいとフロー性に劣り、外観が低下する。エポキシ価が小さいと密着性及び耐食性が十分でなく、反対に大きいと耐衝撃性などの物性が劣る。ガラス転移温度はあまり低いと粉体にならない一方、あまり高いとやはりフロー性が低く、外観が低下する。

【0023】また、当該エポキシ樹脂は、高純度のものが好ましく、特に、当該エポキシ樹脂中の加水分解性塩素が100ppm以下のものが異種金属接合部への耐食性の点から好ましい。かかる加水分解性塩素は、例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリンをカセイソーダの存在下に反応させる主反応以外に生じるエピクロロヒドリンの加水分解生成物とビスフェノールAの反応、エピクロロヒドリンの異常付加反応等の副反応によるもので、原料や反応条件を制御することで100ppm以下とすることができる。

【0024】本発明の組成物は、上記(1)～(4)成分の他に、成分(5)として、上記成分(2)以外のブロックポリイソシアネート化合物を用いることが、ツヤ消し度合を緩和し、所望のツヤ消しが得られることから

好ましい。かかる成分(5)のブロックポリイソシアネート化合物としては、前記成分(2)で、カルボキシル基を含有しないものを言い、前記ポリイソシアネート化合物と同種のものが挙げられる。

【0025】また、本発明の組成物は、上記(1)～(4)成分又は(1)～(5)成分に加えて、さらに成分(6)の着色顔料及び／又は充填剤を用いることが好ましく、かかる着色顔料としては、特に制限されず、二酸化チタン、ベンガラ、黄色酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、\*10

\*キナクリドン、インダスロン及びベリレン等が挙げられる。

【0026】また、成分(6)の充填剤としては、特に制限されず、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸等が挙げられる。

【0027】本発明の粉体塗料組成物の上記成分(1)～(6)の配合割合は特に制限されないが、その好ましい配合割合を表1に示す。

【0028】

【表1】

	成 分	好 ま し い 範 囲	よ り 好 ま し い 範 囲
①	$\frac{(1)+(2)}{(3)+(4)}$	0.3～2	0.6～1
②	$\frac{(3)}{(4)}$	$\frac{7}{3} \sim \frac{1}{9}$	$\frac{5}{5} \sim \frac{2}{8}$
③	$\frac{(2)+(5)}{(1)}$	0.7～3	1～2
④	$\frac{(2)}{(5)}$	$\frac{10}{0} \sim \frac{2}{8}$	$\frac{10}{0} \sim \frac{5}{5}$
⑤	$\frac{(6)}{(1)+(2)+(3)+(4)+(5)}$	0.1～0.5	0.15～0.3

【0029】表1中、①の範囲は、イソシアネート基と水酸基の当量比を示し、②の範囲は、カルボキシル基とエポキシ基の当量比を示す。また、③、④及び⑤の範囲は、重量比を示す。③の範囲において、(5)成分の割合が大きくなる程、ツヤ消しが徐々に失われ、(2)／(5)が2／8を超えるといわゆる半ツヤ消しとなり好ましくない。

【0030】本発明の粉体塗料組成物は、上記必須成分の他、本発明の目的を損なわない範囲で、例えば防錆顔料、表面調整剤、ワキ防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤及びポリプロピレン微粒子ワックス等のツヤ消し剤等を含むことができる。

【0031】本発明の粉体塗料組成物の製法は、特に制限されず、粉体塗料の一般的製法により行うことができる。すなわち、各成分を熔融混練し、粉碎後適当な粒度にふるい分けして製品とすることができる。また、溶液状態で混合した後、スプレードライ法で粉末としてもよい。塗装方法も粉体塗料の一般的塗装方法、例えば静電塗装、流動浸漬法などが適用できる。塗装後、100～180℃で10～30分焼付けることにより、高耐食性の硬化塗膜を得ることができる。

【0032】本発明の粉体塗料組成物により塗布される被塗物としては、家電製品、自動車車体、自動車部品、OA機器、建設外装・内装用パネル、フェンス等の建材及び電池を形成する異種金属接合部を有する被塗物が挙

げられる。当該異種金属接合部材としては、アルミーステンレス接合部材、アルミーステンレス－鉄接合部材、ステンレス－鉄接合部材、アルミ－鉄接合部材、亜鉛－アルミ接合部材等が挙げられる。

【0033】

【発明の効果】本発明の粉末塗料組成物により形成される塗膜は、イソシアネート基及び水酸基並びにカルボキシル基及びエポキシ基による複合架橋が生じる結果、架橋度が向上し、吸湿性を下げる。さらに高純度エポキシ樹脂を併用したため、優れた耐食性及び耐屈曲性を有し、特に電池を形成する異種金属接合部を有する被塗物に対し、高耐食性を示す。また、ブロックポリイソシアネート化合物の配合割合を変化させることにより任意のツヤ消し度合を得ることができる。

【0034】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【0035】実施例1

水酸基価30mgKOH/g、酸価3mgKOH/gのポリエステル樹脂50重量部、カルボキシル基含有ブロックイソシアネート(バイエル社製 クレランTPLS-2668)10重量部、ブロックポリイソシアネート化合物(ヒュールス社製 アダクトB-1530)3重量部、トリグリシジルイソシアヌレート1重量部、エポキシ当量19

0、加水分解性塩素80ppmのエポキシ樹脂3重量部、反応触媒の有機スズ化合物0.05重量部、表面調整剤（バスケ社製 アクロナール4F）1重量部、カーボンブラック1重量部、シリカ系防錆フィラー30.95重量部を乾式混合機（川田製作所 スーパーミキサー）で2500rpm、2分間混合し、つぎに熔融混合機（バス社製 プスコニーダーPLK-46）にて熔融混練後プレスローラーにて圧延冷却後、粗粉碎した。このペレットを機械粉碎（不二パウダル社製 アトマイザーU）し、250メッシュ（目開き62 $\mu$ m）のふるいを通して平均粒径15～25 $\mu$ mのツヤ消し粉体塗料組成物を得た。ゲマ社製の粉体静電ガンG-720にて、素材が鉄-アルミ-ステンレスの結合からなる被塗物に約50 $\mu$ m塗装し、220℃に設定した熱風循環式電気炉内で20分間焼付けて試験用塗膜を得た。この塗装物の複合腐食試験、光沢度及び屈曲性を下記に示す方法及び評価基準で評価した。結果を表2に示す。

【0036】（複合腐食試験）塩水噴霧試験（50℃、湿度85%）を17時間、乾燥（70℃、湿度15%）を3時間、5%食塩水（50℃）温浸漬を2時間及び乾\* 20

\* 燥（70℃、湿度15%）を2時間の合計24時間を1サイクルとし、これを40サイクル行い、その後の塗膜を下記の評価基準で評価した。

○……剥離なし

△……剥離面積50%まで

×……剥離面積100%（全面剥離）

【0037】（光沢度）60度鏡面光沢度計（スガ試験機社製）で測定した。50以下はツヤ消し、60～70は半ツヤ消しで数値が小さい程、ツヤ消し度合いが大きい。

【0038】（屈曲性）5℃、湿度40%の条件下、3 $\phi$ の丸棒による屈曲試験器にて、180度の曲げを実施し、曲げ部の形態を観察した。○印は異常なし、△印は亀裂あり、×印は塗膜破壊状態を示す。

【0039】実施例2～4及び比較例1, 2

表2に示す組成のものを、実施例1と同様の方法で実施した。結果を表2に示した。

【0040】

【表2】

組 成	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
ポリエステル樹脂	50	50	50	50	50	50
クレランTPLS-2668 (バイエル社製)	10	13	3	10	13	—
トリグリシジルイソシアネート	1	1	1	2	—	4
エポキシ樹脂	3	3	3	2	4	—
ブロックポリイソシアネート (アダクトB-1530)	3	—	10	3	—	13
有機スズ化合物	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
表面調整剤 (アクロナール4F)	1	1	1	1	1	1
カーボンブラック	1	1	1	1	1	1
シリカ系防錆フィラー	30.95	30.95	30.95	30.95	30.95	30.95
複合腐食試験 (40サイクル)	◎	○	○	△	×	×
光 沢 度	5	5	40	5	5	90
屈 曲 性 (5℃)	○	△	○	○	×	○